

официального оппонента о диссертации Беднякова Александра Сергеевича «Особенности перемещения протонов в кластерах воды: неэмпирическая модель», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

В последние десятилетия во многих научных работах большое внимание уделяется вопросу об особенностях процесса перемещения протонов в воде из-за важности, которую он играет в химии растворов, биологических системах, атмосфере. Малая масса протона обуславливает его высокую подвижность, а также наличие квантовых эффектов. Однако, несмотря на огромный интерес к этой теме, особенности этого процесса до сих пор не изучены достаточно полно. В частности, крайне мало исследованы процессы переноса протонов в нейтральных системах. Неясным остается и механизм процесса автопротолиза в воде, который напрямую связан с перемещением протонов, а также роль структурных особенностей жидкости в этом процессе. В работе Беднякова достигнут значительный прогресс в понимании процесса перемещения протонов в молекулярных кластерах определенного типа, таких как кольца, состоящие из молекул воды, и клетки, представляющих собой несколько сочлененных молекулярных колец. Особенно интересно, что при этом автором исследуется взаимодействие кластерных структур воды с лазерным излучением с целью теоретического объяснения результатов экспериментов, в которых было обнаружено образование ионов при действии на воду лазерным излучением с длиной волны 3,31 мкм. Поэтому актуальность и практическая значимость работы не вызывает сомнений.

Диссертация изложена на 161 странице, содержит 38 рисунков, 13 таблиц, состоит из Введения, двух глав, Выводов и Списка использованной литературы, включающего 192 наименования.

В первой главе представлен анализ имеющихся литературных данных о структуре различных фаз воды, сетках водородных связей, а также об отдельных молекулярных кластерах. Отдельно тщательно анализируются особенности процесса переноса протонов в воде. Уделяется внимание и экспериментальным

данным по взаимодействию воды с лазерным излучением, инициирующим образование заряженных фрагментов.

Во второй главе подробно излагаются используемые теоретические модели и методы расчетов, представлены результаты вычислений, проведен их анализ. В первой части этой главы описывается и обосновывается выбор модельных кластерных структур. После этого обсуждается выбор квантово-химических методов исследования. В работе показано, что метод MP2 с базисом 6-31++G(d,p), используемый в качестве основного при расчете различных сечений поверхностей потенциальной энергии (ППЭ), имеет приемлемую точность при описании выбранных систем. Выполнен анализ структур переходных состояний процесса перемещения протонов, а также рассчитаны сечения ППЭ вдоль внутренней координаты процесса. Был выполнен расчет гармонических частот колебаний в особых точках ППЭ, выбрана эффективная масс-взвешенная координата процесса перемещения протонов и найдены частоты, отвечающие рассматриваемому процессу перемещения протонов.

В третьей части второй главы рассматривается эволюция систем в полученных модельных потенциалах и получено выражение, позволяющее оценить времена и вероятности структурной перестройки кластерных систем в ходе изучаемого процесса. В завершающей части второй главы в рамках квазиэнергетического подхода изучено взаимодействие модельных кластеров с лазерным излучением. Показано, что взаимодействие с лазерным излучением частоты порядка 3000 см^{-1} может приводить к возникновению заряженных фрагментов в структуре, которые могут существовать относительно продолжительное (порядка пикосекунд) время.

По работе имеются следующие замечания:

(1) Следовало бы обсудить более детально недостатки одномерного приближения и оценить, хотя бы приблизительно, к каким изменениям мог бы привести выход за рамки этого приближения.

(2) Работа бы сильно выиграла, если бы автор использовал наряду с орбитальными методами расчета, подходы с использованием теории функционала

плотности (DFT). Это бы позволило ему рассмотреть задачи, решение которых было недоступно в рамках орбитальных методов из-за очень высоких требований вычислительных ресурсов.

Основное содержание работы изложено в 9 публикациях, включая 3 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, и 6 тезисов докладов на российских и международных конференциях и симпозиумах.

Диссертация Беднякова «Особенности перемещения протонов в кластерах воды: неэмпирическая модель» по своей актуальности и практической значимости соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, в редакции от 21 апреля 2016 года. Автор диссертации Бедняков Александр Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 — физическая химия.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор,

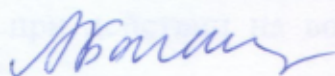
главный научный сотрудник

Отделения Центр фотохимии РАН

Федерального научно-исследовательского центра

«Кристаллография и фотоника»

Российской академии наук



А. А. Багатурьянц

Багатурьянц Александр Александрович

Адрес: 119421, Москва, ул. Новаторов 7а, к. 1;

Сайт: www.photonics.ru

Подпись А. А. Багатурьянца удостоверяю

Ученый секретарь ФНИЦ

«Кристаллография и фотоника» РАН,



Ю. А. Дьякова

24.05.2017

